

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086647

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01B 12/06

C01G 1/00

C23C 14/08

C23C 14/28

C30B 29/22

(21)Application number : 09-237477

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 02.09.1997

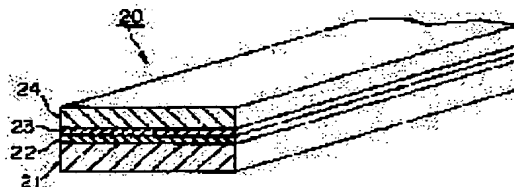
(72)Inventor : HOSAKA MARIKO  
IIJIMA YASUHIRO  
SADAKATA NOBUYUKI  
SAITO TAKASHI

## (54) OXIDE SUPERCONDUCTING CONDUCTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide superconducting conductor superior in superconductivity characteristics by having an antidiffusion layer for prevent the diffusion of elements from an oxide superconducting layer.

SOLUTION: This conductor 20 comprises a tape-like base material 21, an orientation-controlled polycrystalline intermediate thin film 22, which is formed on a surface of the base material 21 and in which a multiplicity of crystal grains are bonded together, the antidiffusion layer 23 formed on the orientation-controlled polycrystalline intermediate thin film 22, and an oxide superconducting layer 24 formed on the antidiffusion layer 23. The antidiffusion layer 23 is composed of at least one of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CeO<sub>2</sub>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86647

(43)公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 B 12/06	Z A A	H 0 1 B 12/06 Z A A
C 0 1 G 1/00		C 0 1 G 1/00 S
C 2 3 C 14/08	Z A A	C 2 3 C 14/08 Z A A L
14/28		14/28
C 3 0 B 29/22	5 0 1	C 3 0 B 29/22 5 0 1 K
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)		

(21)出願番号 特願平9-237477

(22)出願日 平成9年(1997) 9月2日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 保坂 真理子

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 飯島 康裕

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 定方 伸行

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

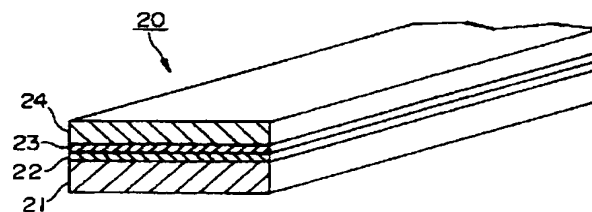
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物超電導導体

(57)【要約】

【課題】 酸化物超電導層からの元素の拡散を防止する  
拡散防止層により、超電導特性に優れた酸化物超電導導  
体を提供する。

【解決手段】 テープ状の基材21と、この基材21の  
面状に形成されて多数の結晶粒が結合されてなる配向制  
御多結晶中間薄膜22と、配向制御多結晶中間薄膜22  
上に形成された拡散防止層23と、拡散防止層23上に  
形成された酸化物超電導層24を具備してなり、また、  
拡散防止層23は $Y_2O_3$ と $CeO_2$ の少なくとも一つか  
らなるものであることを特徴とする酸化物超電導導体2  
0を採用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テープ状の基材と、この基材の面上に形成されて多数の結晶粒が結合されてなり、該多数の結晶粒のそれぞれの粒界傾角が 30 度以下である配向制御多結晶中間薄膜と、該配向制御多結晶中間薄膜上に形成された拡散防止層と、該拡散防止層上に形成された酸化物超電導層を具備してなることを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の酸化物超電導体であって、前記拡散防止層が  $Y_2O_3$  と  $CeO_2$  の少なくとも一つからなることを特徴とする酸化物超電導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年に発見された酸化物超電導体は、液体窒素温度以上の臨界温度を示す優れた超電導体であるが、この酸化物超電導体を使用するには、種々の問題点があり、その内の 1 つに酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題がある。

【0003】この問題は、酸化物超電導体の結晶に電気的な異方性が存在することが大きな原因であり、酸化物超電導体は、その結晶軸の a 軸方向と b 軸方向には電気を流し易いが、c 軸方向には電気を流しにくい。そこで、酸化物超電導体を基材上に形成して超電導体として使用するには、基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導体を形成し、電気を流そうとする方向に酸化物超電導体の結晶の a 軸あるいは b 軸を配向させ、その他の方向に c 軸を配向させる必要がある。

【0004】上述のように、酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状などの長尺の基材上に、結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する必要がある。ところが、金属テープの基材上に酸化物超電導層を直接形成すると、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成させることができない。

【0005】そこで本発明者らは、図 12 に示すようなハステロイテープなどの金属テープからなる基材 1 の上にイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) などの配向制御多結晶中間薄膜 2 を形成し、この配向制御多結晶中間薄膜 2 上に、酸化物超電導体の中でも臨界温度が約 90 K であり安定性に優れた  $YBaCuO_x$  系の超電導層 3 を形成することで超電導特性の優れた酸化物超電導体 10 を製造する試みを種々行なっている。このような試みの中から本発明者らは先に、特願平 3-126836 号、特願平 3-126837 号、特願平 3-205551 号、特願平 4-13443 号、特願平 4-293464 号などにおいて特許出願を行なっている。

【0006】これらの特許出願に記載された技術によれば、金属テープの基材の片面にスパッタ装置により配向制御多結晶中間薄膜を形成する際に、スパッタリングと同時に基材成膜面の斜め方向からイオンビームを照射しながら配向制御多結晶中間薄膜を成膜する方法 (イオンビームアシストスパッタリング法) により、結晶配向性に優れた配向制御多結晶中間薄膜を形成することができるものである。この方法によれば、配向制御多結晶中間薄膜を形成する多数の結晶粒のそれぞれの結晶格子の a 軸あるいは b 軸で形成する粒界傾角を 30 度以下に揃えることができ、結晶配向性に優れた配向制御多結晶中間薄膜を形成することができる。そして更に、この中間薄膜上に YBaCuO 系の超電導層をレーザー蒸着法等により成膜するならば、酸化物超電導層の結晶配向性も優れたものになり、臨界電流密度が高い酸化物超電導層を形成することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のような酸化物超電導体においては、酸化物超電導層の形成時に配向制御多結晶中間薄膜を有する基材を加熱する必要があり、配向制御多結晶中間薄膜として  $Y_2O_3$  で安定化したジルコニア (YSZ) 膜を使用している場合には、この加熱により、配向制御多結晶中間薄膜と酸化物超電導層との界面で、酸化物超電導層内の Ba 原子が配向制御多結晶中間薄膜中へ拡散する現象が起きる。具体的には、酸化物超電導層の配向制御多結晶中間薄膜との界面付近では、Ba 原子が存在しない領域が発生し、一方、配向制御多結晶中間薄膜の酸化物超電導層との界面付近では、拡散してきた Ba 原子が YSZ 中の ZrO<sub>2</sub> と反応して、BaZrO<sub>3</sub> (BZO) を主体とする相が形成される。このため、酸化物超電導層の一部の結晶構造が崩れてしまい、超電導特性の劣化を防ぐことができないという課題があった。

【0008】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、酸化物超電導層の Ba 原子が配向制御多結晶中間薄膜中へ拡散を防止して結晶構造の崩壊をふせぐことにより、優れた超電導特性を有する酸化物超電導体を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、以下の構成を採用した。請求項 1 に記載の酸化物超電導体は、テープ状の基材と、この基材の面上に形成されて多数の結晶粒が結合されてなり、該多数の結晶粒のそれぞれの粒界傾角が 30 度以下である配向制御多結晶中間薄膜と、該配向制御多結晶中間薄膜上に形成された拡散防止層と、該拡散防止層上に形成された酸化物超電導層を具備してなることを特徴とする。また、請求項 2 に記載の酸化物超電導体は、請求項 1 に記載の酸化物超電導体であって、前記拡散防止層が  $Y_2O_3$  と  $CeO_2$  の少なくとも一つからなることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1において、酸化物超電導導体20は、テープ状の基材21の上面上に多数の結晶粒が結合されてなる配向制御多結晶中間薄膜22が形成され、配向制御多結晶中間薄膜22上に拡散防止層23が形成され、拡散防止層23上に酸化物超電導層24が形成されている。

【0011】基材21の構成材料としては、ステンレス鋼、銅、ハステロイなどのニッケル合金などの長尺の金属テープを用いることができる。この基材21の厚みは、0.01~0.5mm、好ましくは0.02~0.15mmとされる。基材21の厚みが0.5mmを超えると、酸化物超電導層24の膜厚よりも厚く、オーバーオール（酸化物超電導導体全断面）あたりの臨界電流密度としては低下してしまう。一方、基材21の厚みが0.01mm未満であると、基材の強度が低下し、酸化物超電導導体20の補強効果を消失してしまう。

【0012】配向制御多結晶中間薄膜22は、立方晶系の結晶構造を有する結晶の集合した微細な結晶粒が多数相互に結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒の結晶軸のc軸は基材21の上面（成膜面）に対してほぼ直角に向けられ、各結晶粒の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。各結晶粒の結晶のa軸（あるいはb軸）どうしは、それらのなす角度（粒界傾角K）を30度以内に於て接合一体化されているのが好ましい。この配向制御多結晶中間薄膜22の厚みは、0.1~1.0μm、好ましくは0.3~0.7μmとされる。配向制御多結晶中間薄膜22の厚みを1.0μm以上としても成膜が困難となり、また、効果の増大も期待できない。一方、配向制御多結晶中間薄膜22の厚みが0.1μm未満であると、薄すぎて拡散防止層23を十分支持できない恐れがあるからである。この配向制御多結晶中間薄膜の構成材料としては、MgO、YSZ、SrTiO<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0013】拡散防止層23は、立方晶系の結晶構造を有する結晶の集合した微細な結晶粒が多数相互に結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒の結晶軸のc軸は基材21の上面（成膜面）に対してほぼ直角に向けられ、各結晶粒の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。各結晶粒の結晶のa軸（あるいはb軸）どうしは、それらのなす角度（粒界傾角K）を30度以内に於て接合一体化されているのが好ましい。この拡散防止層の厚みは、0.01~1μm、好ましくは0.05~0.5μmとされる。拡散防止層の厚みを1μm以上としても成膜が困難となり、また、効果の増大も期待できない。拡散防止層の厚みが0.01μm未満であると、酸化物超電導層24のBa原子が配向制御多結晶中間薄膜22

に拡散し、酸化物超電導層24の結晶構造が崩れてしまうことが本発明者等の実験から明らかとなり、酸化物超電導導体20の臨界電流密度を低下させてしまう。拡散防止層23の構成材料は、拡散防止層23を形成する結晶の格子定数が、配向制御多結晶中間薄膜を形成する結晶の格子定数に近いものであれば、拡散防止層23の結晶のc軸を配向制御多結晶中間薄膜22の結晶のc軸方向と整合して配向させ、また拡散防止層23の結晶のa軸およびb軸を配向制御多結晶中間薄膜22の結晶のa軸およびb軸方向と整合して配向させられる点で好ましい。従って、例えば、配向制御多結晶中間薄膜22としてYSZ膜を形成させた場合には、YSZの格子定数が5.139であるので、格子定数が10.604であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や、格子定数が5.411であるCeO<sub>2</sub>を用いることにより、結晶配向性に優れた拡散防止層23を形成させることができる。また、拡散防止層23は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはCeO<sub>2</sub>の1層のものに限られず、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>との2層からなるものや、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>とが混合された層であっても良い。

【0014】酸化物超電導層24は、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Y<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Y<sub>3</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>なる組成、(Bi,Pb)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、(Bi,Pb)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>なる組成、あるいはTl<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Tl<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Tl<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>なる組成などに代表される臨界温度の高い超電導材料からなるものである。この酸化物超電導層24の厚みは0.5~5μm程度とされる。

【0015】配向制御多結晶中間薄膜22を形成する装置は、図2に示すイオンビームスパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオンガンを設けたものである。本例の装置は、基材21を保持する基材ホルダ45と、板状のターゲット46と、イオンガン47と、スパッタビーム照射装置48を主体として構成されている。また、図中符号49はターゲットホルダ、55はテープ状の基材21の送出装置、56は基材21の巻取装置を示し、この送出装置55から基材ホルダ45上に基材21を送り出し、巻取装置56で巻き取ることで基材21上に連続成膜することができる。

【0016】また、本例の装置は図示略の真空容器に収納され、基材21の周囲を真空雰囲気保持できる。真空容器には、ガスポンプ等の雰囲気ガス供給源が接続され、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることができるようになっている。

【0017】基材ホルダ45は内部に加熱ヒータを備え、基材21を必要に応じて加熱できる。また、基材ホルダ45には、上部支持板60と、下部支持板61と、基台62から構成される角度調整機構Dが付設されている。なお、角度調整機構Dをイオンガン47の支持部分に取り付けてイオンガン47の傾斜角度を調整し、イオ

ンビームの入射角度を調整するようにしても良い。

【0018】ターゲット46は、目的とする配向制御多結晶中間薄膜を形成するためのものであり、目的の組成の配向制御多結晶中間薄膜と同一組成あるいは近似組成のものなどを用いる。具体的には、 $MgO$ あるいは $Y_2O_3$ で安定化したジルコニア( $YSZ$ )、 $MgO$ 、 $SrTiO_3$ などを用いるがこれに限るものではなく、形成しようとする配向制御多結晶中間薄膜に見合うターゲットを適宜用いれば良い。

【0019】図3において、イオンガン47は、筒状の容器65の内部に、引出電極66とフィラメント67と $Ar$ ガスなどの導入管68とを備えて構成され、容器65の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

【0020】イオンガン47は、図2に示すようにその中心軸線 $S$ を基材21の上面(成膜面)に対して入射角度 $\theta$ (基材21の垂線(法線)と中心線 $S$ とのなす角度)でもって傾斜させて対向されている。この入射角度 $\theta$ は $50 \sim 60$ 度の範囲が好ましいが、 $55 \sim 60$ 度の範囲が最も好ましい。なお、イオンガン47によって基材21に照射するイオンビームは、 $He^+$ 、 $Ne^+$ 、 $Ar^+$ 、 $Xe^+$ 、 $Kr^+$ などの希ガスのイオンビーム、あるいは、それらと酸素イオンの混合イオンビームなどで良い。ただし、形成しようとする配向制御多結晶中間薄膜の結晶構造を整えるためには、ある程度の原子量が必要であり、 $Ar^+$ 、 $Kr^+$ などのイオンを用いることが好ましい。スパッタビーム照射装置48は、イオンガン47と同等の構成をなし、ターゲット46に対してイオンビームを照射してターゲット46の構成粒子を基材21に向けて叩き出すことができるものである。

【0021】前記構成の装置を用いてテーブル状の基材21の面上に $YSZ$ の配向制御多結晶中間薄膜22を形成する場合について説明する。ターゲット46として $YSZ$ のターゲットを用いるとともに、イオンガン47からのイオンビームを基材21の上面に $50 \sim 60$ 度の範囲の角度で照射できるようにする。次に基材21を収納している容器の内部を減圧する。

【0022】スパッタビーム照射装置48からターゲット46にイオンビームを照射して、ターゲット46の構成粒子を叩き出して、基材21上にターゲット46から叩き出した構成粒子を堆積させると同時にイオンガン47から $Ar$ イオンと酸素イオンの混合イオンビームを照射して所望の厚みの配向制御多結晶中間薄膜22を形成し、薄膜積層体25を得る。このイオン照射する際の入射角度 $\theta$ は、 $50 \sim 60$ 度の範囲が好ましく、 $55 \sim 60$ 度の範囲が最も好ましい。このような入射角度でイオンビーム照射を行ないながらスパッタリングを行なうことで、基材21上に形成される $YSZ$ の配向制御多結晶中間薄膜22の結晶軸の $a$ 軸と $b$ 軸とを配向させることができる。

【0023】薄膜積層体25の上に拡散防止層23と酸化物超電導層24とを形成して、酸化物超電導層24を製造する装置は、図4に示すレーザ蒸着装置を用いる。この例のレーザ蒸着装置70は、処理容器71を有し、この処理容器71の内部の蒸着処理室72に、薄膜積層体25と、拡散防止層のターゲット73aと、酸化物超電導層のターゲット73bとを備える。即ち、蒸着処理室72には基台74が設けられ、この基台74の上面に薄膜積層体25を設置できるようになっているとともに、支持ホルダ73によって支持された拡散防止層及び酸化物超電導層のターゲット73a、73bが設けられている。また、図中符号75は薄膜積層体25の送出装置、76は薄膜積層体25の巻取装置を示す。また、処理容器71は、排気孔77aを介して真空排気装置77に接続されて所定の圧力に減圧できるようになっている。

【0024】拡散防止層のターゲット73aは、形成しようとする拡散防止層23と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体などの板体からなっている。従って拡散防止層のターゲット73aは、 $Y_2O_3$ や $CeO_2$ なる組成などに代表される拡散防止層23を形成するために使用するので、これと同一の組成か近似した組成のものを用いることが好ましい。酸化物超電導層のターゲット73bは、形成しようとする酸化物超電導層24と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導層のターゲット73bは、 $Y_1Ba_xCu_{1-x}O_x$ 、 $Y_2Ba_xCu_{1-x}O_x$ 、 $Y_3Ba_xCu_{1-x}O_x$ なる組成、 $(Bi,Pb)_2Ca_xSr_{2-x}CuO_x$ 、 $(Bi,Pb)_2Ca_xSr_{1-x}CuO_x$ なる組成、あるいは $Tl_2Ba_xCa_{2-x}CuO_x$ 、 $Tl_1Ba_xCa_{2-x}CuO_x$ 、 $Tl_1Ba_xCa_{1-x}CuO_x$ なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導層24を形成するために使用するので、これと同一の組成か近似した組成のものを用いることが好ましい。

【0025】基台74には加熱ヒータが内蔵され、薄膜積層体25を加熱できるようになっている。一方、処理容器71の側方には、レーザ発光装置78と第1反射鏡79と集光レンズ80と第2反射鏡81とが設けられ、レーザ発光装置78が発生させたレーザビームを透明窓82を介してターゲット73に集光照射できるようになっている。レーザ発光装置78はターゲット73a、73bから構成粒子を叩き出すことができるものであれば、 $YAG$ レーザ、 $CO_2$ レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

【0026】 $YSZ$ の配向制御多結晶中間薄膜22の上に、 $Y_2O_3$ の拡散防止層23を形成するには、薄膜積層体25をこれの配向制御多結晶中間薄膜22側を上にして基台74上に設置し、拡散防止層のターゲット73a

として $Y_2O_3$ のターゲットを設置し、蒸着処理室72を減圧する。ここで、基台74の加熱ヒータを作動させて薄膜積層体25を加熱しても良い。次に、薄膜積層体25を巻き取り機76で巻き取りながら、レーザビームを拡散防止層のターゲット73aに集光照射する。これによってターゲット73aの構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が配向制御多結晶中間薄膜22上に堆積する。ここで構成粒子の堆積の際に配向制御多結晶中間薄膜22の結晶粒が予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向しているので、配向制御多結晶中間薄膜22上に形成される拡散防止層23の結晶のc軸とa軸とb軸も配向制御多結晶中間薄膜22に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これにより結晶配向性の良好な $Y_2O_3$ の拡散防止層23が得られる。

【0027】次に、 $Y_2O_3$ の拡散防止層23の上に $Y, Ba, Cu, O_x$ の酸化物超電導層24を形成するには、 $Y_2O_3$ の拡散防止層23が形成されて巻取機76に巻き取られた薄膜積層体25をこの拡散防止層23側を上にして基台74上に設置し、酸化物超電導層のターゲット73bとして $Y, Ba, Cu, O_x$ のターゲットを設置し、蒸着処理室72を減圧する。ここで蒸着処理室72を酸素雰囲気としても良い。また、基台74の加熱ヒータを作動させて薄膜積層体25を加熱しても良い。

【0028】巻取機76から拡散防止層23をつけた薄膜積層体25を送り出しつつ、レーザビームを酸化物超電導層のターゲット73bに集光照射する。これによってターゲット73bの構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が拡散防止層23上に堆積する。ここで構成粒子の堆積の際に拡散防止層23の結晶粒が予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向しているので、酸化物超電導層24の結晶のc軸とa軸とb軸も拡散防止層23に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これにより結晶配向性の良好な $Y, Ba, Cu, O_x$ の酸化物超電導層24が得られる。なお、成膜後に必要に応じて酸化物超電導層24の結晶構造を整えるための熱処理を施しても良い。上述の方法により拡散防止層23の上に酸化物超電導層24を形成すると、図1に示すような酸化物超電導層20が得られる。拡散防止層23上に形成された酸化物超電導層24は、多結晶状態となるが、この酸化物超電導層24の結晶粒の1つ1つにおいては、基材21の厚さ方向に電気を流しにくいc軸が配向し、基材21の面方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向した結晶配向性が良好なものとなる。従って得られた酸化物超電導層24は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、基材21の面方向に電気を流し易く、臨界電流密度の優れたものが得られる。

【0029】また、薄膜積層体25の上に、拡散防止層23と酸化物超電導層24とを形成して酸化物超電導層20を製造する別の方法として、以下に示すような装

置と製造方法により行ってもよい。

【0030】図5は、拡散防止層23を形成する高周波スパッタ装置である。本例の装置は、薄膜積層体25を保持するホルダ31と、板状のターゲット32を主体として構成されている。また、図中符号33はターゲットホルダを示し、このターゲットホルダ33は高周波電源34に接続され、この高周波電源34と前述のホルダ31はそれぞれ接地されている。また、図中符号35は、テープ状の薄膜積層体25の送出装置、36は薄膜積層体25の巻取装置を示す。

【0031】また、ホルダ31、ターゲットホルダ33は図示略の真空容器に収納されていて、ホルダ31とターゲットホルダ33の周囲を真空雰囲気と保持できるようになっている。更に真空容器は、必要に応じて真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることができるようになっている。以上の構成により、真空容器の内部を減圧してから高周波電源34を作動させることによって薄膜積層体25の上方空間にプラズマを発生させることができ、このプラズマの作用によりターゲット32の粒子をスパッタして薄膜積層体25側に向けて飛ばすことができるようになっている。

【0032】ホルダ31は内部に加熱ヒータを備え、薄膜積層体25を加熱できるようになっている。ターゲット32は、形成しようとする拡散防止層23と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体などの板体からなっている。従って拡散防止層のターゲット32は、 $Y_2O_3$ や $CeO_2$ なる組成などに代表される拡散防止層23を形成するために使用するので、これと同一の組成か近似した組成のものを用いることが好ましい。

【0033】前記構成の装置を用いてYSZの配向制御多結晶中間薄膜22の上に $Y_2O_3$ の拡散防止層23を形成するには、 $Y_2O_3$ のターゲットを用いるとともに薄膜積層体25を収納している真空容器の内部を減圧雰囲気とする。そして、高周波電源34を作動させ、ターゲット32の構成粒子がスパッタされて薄膜積層体25上に飛来する。この粒子を所用時間かけて堆積させるならば、YSZの配向制御多結晶中間薄膜22の上に所望の厚さの $Y_2O_3$ の拡散防止層23を形成することができる。

【0034】次に、拡散防止層23の上に酸化物超電導層24を形成して酸化物超電導層20を製造する装置と製造する方法について説明する。図6は酸化物超電導層を成膜法により形成するレーザ蒸着装置を示している。尚、この図において、前述した図4に示す構成要素と同一符号を付し、その説明を省略する。この例のレーザ蒸着装置91は、処理容器71の内部の蒸着処理室72に拡散防止層23を有する薄膜積層体26とターゲット90を設置できるようになっている。

【0035】ターゲット90は、形成しようとする酸化物超電導層と同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導体などの板体からなっている。従ってターゲット90は、 $Y_1Ba_xCu_zO_x$ 、 $Y_2Ba_xCu_zO_x$ 、 $Y_3Ba_xCu_zO_x$ なる組成、 $(Bi,Pb)_2Ca_2Sr_zCu_zO_x$ 、 $(Bi,Pb)_2Ca_2Sr_zCu_zO_x$ なる組成、あるいは $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_zO_x$ 、 $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_zO_x$ 、 $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_zO_x$ なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導層を形成するために使用するので、これと同一の組成か近似した組成のものをを用いることが好ましい。

【0036】次に、 $Y_2O_3$ の拡散防止層23の上に $Y_1Ba_xCu_zO_x$ の酸化物超電導層24を形成するには、拡散防止層を有する薄膜積層体26を基台74上に設置し、ターゲット90として $Y_1Ba_xCu_zO_x$ のターゲットを設置し、蒸着処理室72を減圧する。ここで必要に応じて蒸着処理室72を酸素雰囲気としても良い。また、基台74の加熱ヒータを動作させて薄膜積層体26を加熱しても良い。

【0037】次にレーザービームをターゲット90に集光照射する。これによってターゲット90の構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が拡散防止層23上に堆積する。なお、成膜後に必要に応じて酸化物超電導層24の結晶構造を整えるための熱処理を施しても良い。上述の方法により拡散防止層23の上に酸化物超電導層24を形成すると、図1に示すような酸化物超電導体20が得られる。

【0038】上述の酸化物超電導体においては、拡散防止層を配向制御多結晶中間薄膜と酸化物超電導層との間に形成させることにより、酸化物超電導層のBa原子の拡散が防止されるので、酸化物超電導層の結晶構造を崩すことがなく、臨界電流密度の優れた酸化物超電導体を得ることができる。また、酸化物超電導層の形成時に酸化物超電導層が受ける熱量が増加してもBa原子が拡散することがなく、酸化物超電導層の形成時の加熱温度を高くしたり、成膜時間を長くしたりすることができるので、酸化物超電導層の厚みを自由に設定できる。

【0039】また、上述の酸化物超電導体においては、配向制御多結晶中間薄膜が結晶配向するように形成されているので、この配向制御多結晶中間薄膜の上に拡散防止層が形成する際には、拡散防止層がエピタキシャル成長により形成され、結晶配向性に優れた拡散防止層を得ることができる。更に、結晶配向性に優れた拡散防止層上に酸化物超電導層がエピタキシャル成長するので、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を得ることができる。この場合、拡散防止層が、 $Y_2O_3$ 及び $CeO_2$ のうちの一つからなるものであれば、結晶配向性に優れた拡散防止層を形成させることができる。

【0040】更に、上述の酸化物超電導体において、

拡散防止層をレーザー蒸着法で形成した場合には、酸化物超電導層の形成を同時に1つの装置内で連続して行うことができるので、製造工程が簡略化され、酸化物超電導体の製造コストを低減できる。また、長尺の酸化物超電導体を簡単に製造できる。

【0041】更にまた、上述の酸化物超電導体において、拡散防止層をRFスパッタリング法で形成した場合には、大面積の拡散防止層の成膜が可能となり、1回の成膜で複数本のテープを成膜することができるので、酸化物超電導体の製造時間を大幅に短縮することができる。

【0042】

【実施例】

(実施例1) 図2に示すイオンビームスパッタ装置に、幅10mm、厚さ0.2mm、長さ10cmのハステロイC276テープの基材を設置し、真空ポンプで減圧して $3.0 \times 10^{-4}$ トルに減圧し、ターゲットとしてYSZ(安定化ジルコニア)製のものをを用い、スパッタ電圧1000V、スパッタ電流100mA、イオン源のビームの入射角度を55度に各々設定し、イオン源のアシスト電圧を300Vに、イオンビームの電流密度を $20 \mu A/cm^2$ にそれぞれ設定して基材の面上にスパッタリングと同時にイオン源照射を行って6時間成膜処理することで結晶が配向制御された厚さ0.7 $\mu m$ のYSZ配向制御多結晶中間薄膜を形成した。なお、イオンビームの電流密度とは、試料の近くに設置した電流密度計測装置の計測数値によるものである。次に、図4に示すレーザー蒸着装置を使用して、YSZの配向制御多結晶中間薄膜上に $Y_2O_3$ の拡散防止層を形成し、更に $Y_2O_3$ の拡散防止層上に厚さ0.6 $\mu m$ の酸化物超電導層を形成した。まず、レーザー蒸着装置の真空容器の内部を20mtorrに減圧し、基材の温度を550~600℃とし、ターゲットとして $Y_2O_3$ 製のものをを用い、レーザー蒸着を行うことにより、厚さ0.4 $\mu m$ の $Y_2O_3$ 拡散防止層を形成した。ターゲット蒸発用のレーザーとして波長248nmのKr-Fレーザーを用いた。レーザー周波数は100Hz、レーザーの照射エネルギーは400mJである。次に、ターゲットとして $Y_{0.7}Ba_{1.7}Cu_{3.0}O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導体からなるターゲットを用い、レーザー蒸着処理室の内部を $1.0 \times 10^{-5}$ トルに減圧した後、内部に酸素を導入して $2.0 \times 10^{-3}$ トルとし、基材の送り出し速度を1.0m/hrとし、基材の温度を700~750℃とした後、レーザー蒸着を行った。この成膜後、500℃で120分間、酸素雰囲気中において薄膜を熱処理した。以上のようにして、厚さ約0.2mm、幅10mm、長さ10cmの酸化物超電導体を得た。

【0043】(実施例2) 実施例1と同様にして、テープの基材に結晶が配向制御されたYSZ配向制御多結晶中間薄膜を形成した後に、図5に示す高周波スパッタ装



置を使用して、YSZ配向制御多結晶中間薄膜上にCeO<sub>2</sub>の拡散防止層を形成した。高周波スパッタ装置の真空容器の内部を $7.7 \times 10^{-3}$  トールに減圧し、ターゲットとしてCeO<sub>2</sub>製のものをを用い、スパッタ出力300W、基材温度600℃に設定し、スパッタリングを1時間行ってYSZ配向制御多結晶中間薄膜の上面に厚さ0.25μmのCeO<sub>2</sub>拡散防止層を形成した。次に、図6に示すレーザ蒸着装置を使用して、CeO<sub>2</sub>拡散防止層の上に厚さ0.6μmの酸化物超電導層を形成した。ターゲットとしてY<sub>0.7</sub>Ba<sub>1.3</sub>Cu<sub>3.0</sub>O<sub>7-x</sub>組成の酸化物超電導体からなるターゲットを用い、レーザ蒸着処理室の内部を $1.0 \times 10^{-6}$  トールに減圧した後、内部に酸素を導入して $2.0 \times 10^{-3}$  トールとし、基材の送り出し速度を1.0m/hrとし、基材の温度を700～750℃とした後、レーザ蒸着を行った。ターゲット蒸発用のレーザとして波長248nmのKrFレーザを用いた。この成膜後、500℃で120分

\*間、酸素雰囲気中において薄膜を熱処理した。以上のようにして、厚さ約0.2mm、幅10mm、長さ10cmの酸化物超電導体を得た。

【0044】(比較例1) 拡散防止層を形成させなかったこと以外は実施例2と同様にして、厚さ約0.2mm、幅10mm、長さ10cmの酸化物超電導体を得た。

【0045】実施例1～2及び比較例1により得られた酸化物超電導体を液体窒素で冷却した後、77K、0Tの条件で測定した臨界電流値と臨界電流密度との値を表1に示す。また、実施例1～2で形成された酸化物超電導体の拡散防止層のX線回折の測定結果を図7に、X線極点図を図8に示す。更に、実施例及び比較例で得られた酸化物超電導層の極点図を図9～図10に示す。

【0046】

【表1】

	限界電流値 (A) (77 K、0 T)	限界電流密度 (A / cm <sup>2</sup> ) (77 K、0 T)
実施例 1	2.9	$4.8 \times 10^5$
実施例 2	3.2	$5.3 \times 10^5$
比較例 1	1.9	$1.57 \times 10^4$

【0047】実施例1～2は、臨界電流値、臨界電流密度の値が良好である。また、図7のX線回折の結果において、拡散防止層が基材の上方に向けてc軸配向していることが確認され、図8のX線極点図の結果では、拡散防止層の結晶配向性が優れていることが確認される。更に、図9のX線極点図の結果では、酸化物超電導層の結晶配向性が優れていることを示している。従って、拡散防止層の結晶配向性が高いために、酸化物超電導層の結晶配向性も高くなり、臨界電流値、臨界電流密度の値が良好になったものと思われる。

【0048】また、比較例1では、超電導特性が大きく劣化している。図10のX線極点図の結果からは酸化物超電導層の結晶配向性が高いことが示される。しかし、拡散防止層が形成されていないために、図11のエネルギー分散型X線分析の結果から、酸化物超電導層から配向制御多結晶中間薄膜へBa原子の拡散が起きていることが明らかであり、酸化物超電導層の結晶構造が崩れたことによる超電導特性の劣化が起きたものと考えられ

る。

【0049】なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上述の実施の形態においては、拡散防止層としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>の例を示したが、これに限定されるものではなく、結晶構造が立方晶系であり、その格子定数が、配向制御多結晶中間薄膜を形成する結晶の格子定数に近いものであれば、どのようなものでも可能である。

【0050】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の酸化物超電導体は、配向制御多結晶中間薄膜と酸化物超電導層との間に、拡散防止層が形成されたものである。酸化物超電導層からの元素の拡散が起らず、結晶構造が崩れることがないので、良好な超電導特性を示すことができる。また、本発明の酸化物超電導体は、その拡散防止層がY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>の少なくとも一つからなり、拡散防止層の結晶配向性が優れ、それに伴って

酸化物超電導層の結晶配向性が優れるので、良質な超電導特性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態である酸化物超電導体を示す斜視断面図である。

【図 2】 本発明の実施の形態である酸化物超電導体を製造するための装置であって、配向制御多結晶中間薄膜を形成するためのイオンビームスパッタ装置を示す構成図である。

【図 3】 図 2 に示す装置に用いられるイオンガンを示す構成図である。

【図 4】 本発明の実施の形態である酸化物超電導体を製造するための装置であって、拡散防止層と酸化物超電導層とを形成するためのレーザ蒸着装置を示す構成図である。

【図 5】 本発明の実施の形態である酸化物超電導体を製造するための装置であって、拡散防止層を形成するための高周波スパッタリング装置を示す構成図である。

【図 6】 本発明の実施の形態である酸化物超電導体を製造するための装置であって、酸化物超電導層を形成するためのレーザ蒸着装置を示す構成図である。

【図 7】 実施例で得られた酸化物超電導体の拡散防止層の X 線回折の結果を示す図であって、(a) は実施例 1 の測定結果を示す図であり、(b) は実施例 2 の測

\* 定結果を示す図である。

【図 8】 実施例で得られた酸化物超電導体の拡散防止層の X 線極点図であって、(a) は実施例 1 の測定結果を示す図であり、(b) は実施例 2 の測定結果を示す図である。

【図 9】 実施例で得られた酸化物超電導体の酸化物超電導層の X 線極点図であって、(a) は実施例 1 を示す図であり、(b) は実施例 2 を示す図である。

【図 10】 比較例 1 で得られた酸化物超電導体の酸化物超電導層の X 線極点図を示す図である。

【図 11】 比較例 1 で得られた酸化物超電導体の断面を分析した結果を示す図であって、(a) は酸化物超電導層の配向制御多結晶中間薄膜との界面付近のエネルギー分散型 X 線分析結果を示す図であり、(a) は配向制御多結晶中間薄膜の酸化物超電導層との界面付近のエネルギー分散型 X 線分析結果を示す図である。

【図 12】 従来の酸化物超電導体を示す斜視断面図である。

【符号の説明】

20 酸化物超電導体

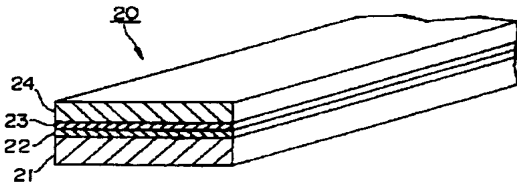
21 基材

22 配向制御多結晶中間薄膜

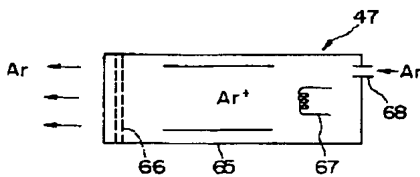
23 拡散防止層

24 酸化物超電導層

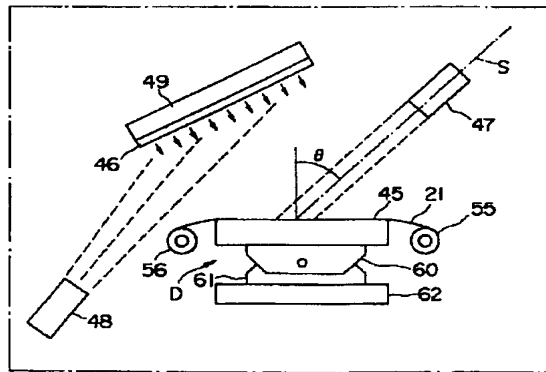
【図 1】



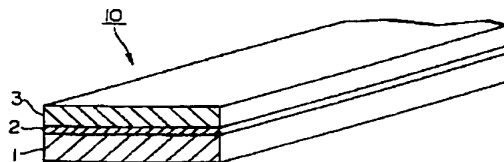
【図 3】



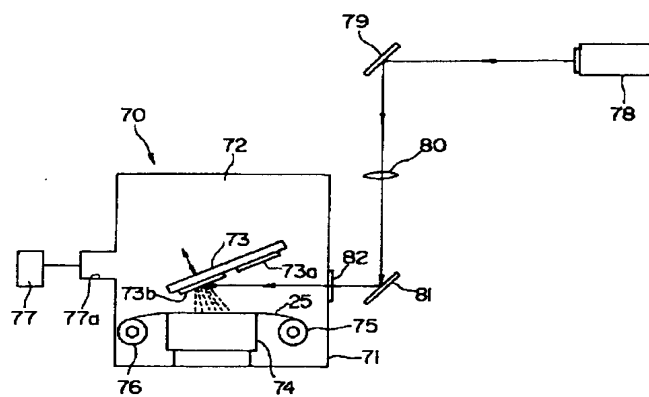
【図 2】



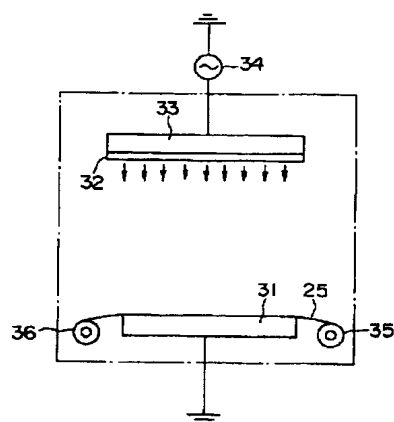
【図 12】



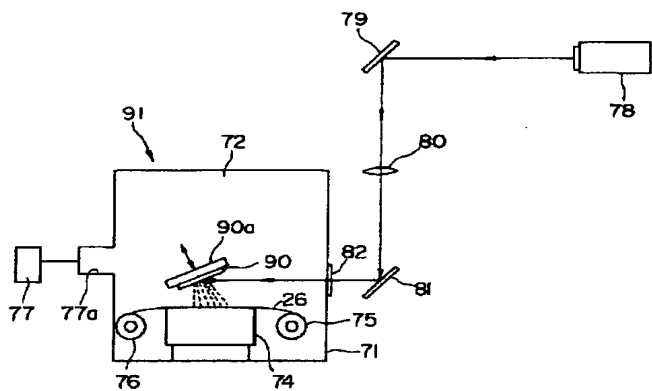
【図 4】



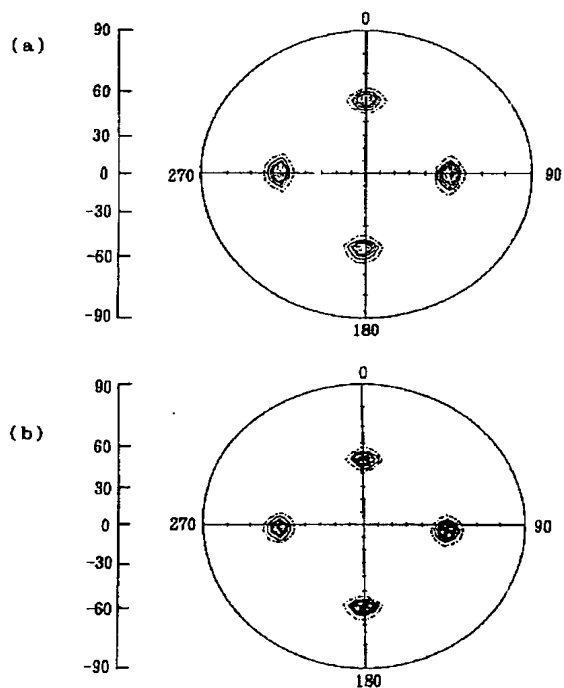
【図 5】



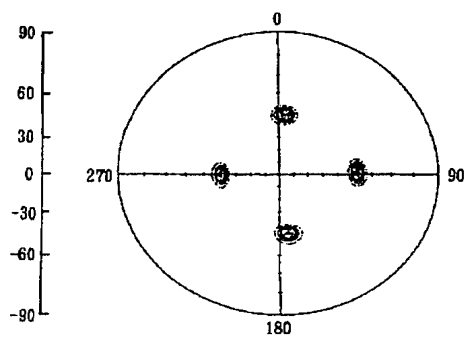
【図 6】



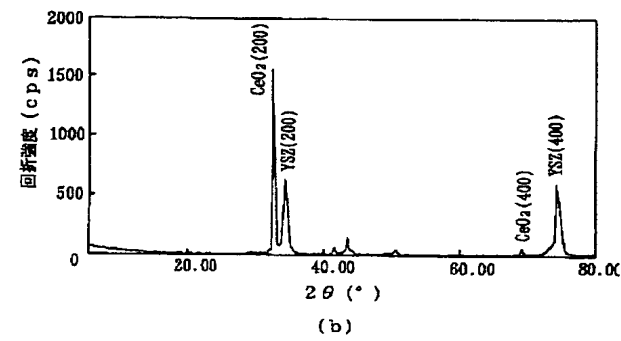
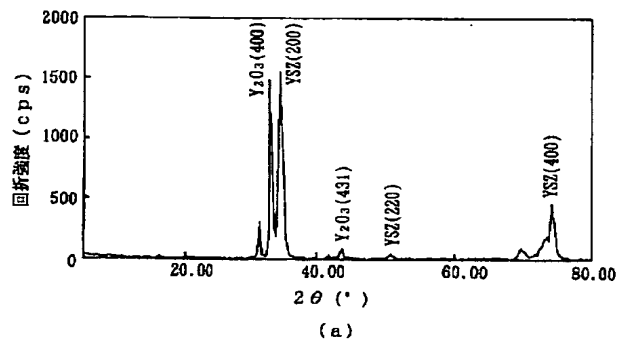
【図 8】



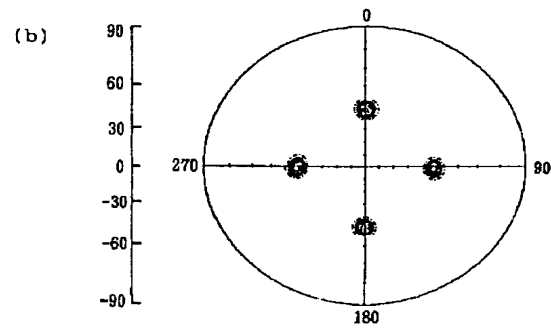
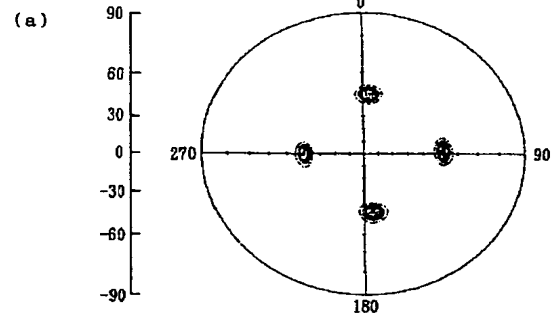
【図 10】



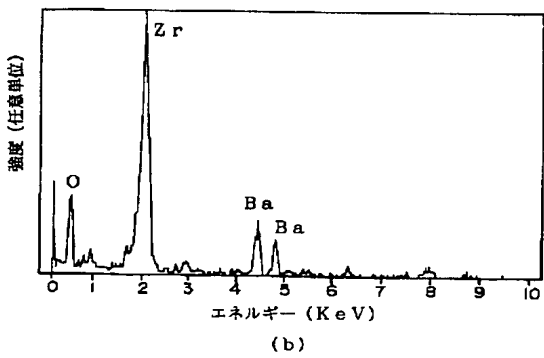
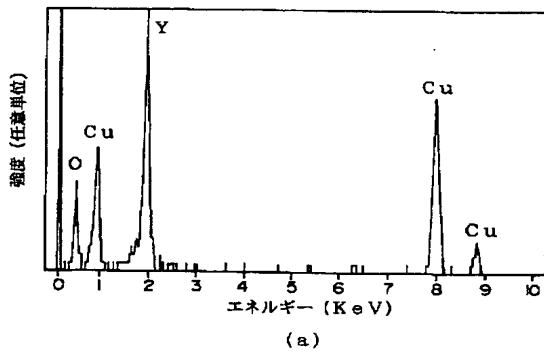
【図 7】



【図 9】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆  
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会  
社フジクラ内

THIS PAGE BLANK (USPTO)